

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **05-320910**
 (43)Date of publication of application : **07.12.1993**

(51)Int.Cl. **C23C 16/26**
B23B 27/14
B23P 15/28
C23C 30/00
C30B 29/04

(21)Application number : **04-123921** (71)Applicant : **IDEMITSU PETROCHEM CO LTD**
 (22)Date of filing : **15.05.1992** (72)Inventor : **ISOZAKI TOSHIO**
MASUDA ATSUHIKO

(54) DIAMOND COATED MEMBER

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve adhesion property between a substrate and a diamond coating film, and to obtain durability and a longer life of the coated member by forming a diamond film on a porous layer comprising a specified material formed on the surface of a substrate.

CONSTITUTION: The porous layer is formed on the surface of a substrate by coating the substrate with carbides, nitrides or carbide/nitrides of two or more metals selected from the groups IVA, VA and VIA in the periodical table and heating. Then, a diamond thin film is formed on the surface of the heat-treated porous layer of the substrate. Or, when the amt. of titanium or tantalum in the porous layer is small, the substrate is subjected to plasma treatment under specified conditions as the pretreatment, and then a diamond coating is formed thereon. The diamond thin film is formed by gas phase synthesizing method using carbon source gas. Thereby, the carbon source gas and metals in the intermediate layer react to produce carbides of metals and to produce diamond. Thus, adhesion property of the coating is improved.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.02.1999
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number] 3214891
 [Date of registration] 27.07.2001
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention is excellent in the adhesion of a base material and the diamond film which covers this in more detail about a diamond covering member, and relates to the diamond covering member which can be excellent also in the adhesion at the time of an elevated temperature, can apply to tools, such as a cutting tool, a grinding tool, and abrasive tools, and can be made [of a use life / remarkable] long by having the diamond film which does not exfoliate easily especially at the time of an elevated temperature.

[0002]

[Description of the Prior Art] The diamond which excelled before in antifriction members, such as tools, such as a cutting tool with which high surface hardness and high abrasion resistance are demanded, a grinding tool, and abrasive tools, and a machine part, remarkably in respect of a degree of hardness, abrasion resistance, etc. is used. for example, the diamond composition technology generally according to gaseous-phase methods, such as CVD and PVD, -- using -- tools and antifriction -- the method of depositing diamonds on the front face of base materials, such as a member, and making a diamond coat form in it is learned Thus, by covering a base material with a diamond coat, advanced surface hardness and advanced abrasion resistance can be given to tools and the antifriction member.

[0003] However, generally the front face and diamond coat of a base material have bad adhesion. So, various proposals are made in order to raise this adhesion. The interlayer who consists of the base-material component and carbon component is made to form as one of such the proposals on the field of the base material of various kinds of quality of the materials, and it is a vapor phase synthetic method on this interlayer's field. A diamond film (diamond thin film) is made to form, and the attempt which is going to raise the adhesion of a base material and a diamond film by the interlayer is made (JP,60-208473,A, JP,61-106478,A, JP,61-106493,A, JP,61-106494,A, etc.).

[0004] however, in the technology using an interlayer, it is called for that ** interlayer holds high adhesion to the both sides of a base material and a diamond thin film, moreover it needs to fill severe demand that the ** interlayer's itself intensity must also be high enough, and selection of the optimal quality of the material is very difficult Although various devices have actually been made by selection, its forming method, etc. of an interlayer's quality of the material like the conventional method of the above-mentioned instantiation The diamond covering member which has the interlayer obtained by the conventional method had the trouble that neither sufficient endurance nor a use life was acquired, when neither of the cases was especially put on very much to fully satisfy both the above-mentioned ** and ** but use was presented with them by severe conditions, such as a cutting tool and slide member.

[0005] Moreover, in JP,62-47480,A, the method of carrying out acid treatment of the front face of a base material which consists of a cermet, and removing metal components, such as Co and nickel, is proposed. However, by this method, sufficient adhesion of the diamond film to the base material which consists of a cermet cannot be obtained by the difference of thermal stress with a titanium carbide and a diamond film etc., but there is a fault that a diamond film exfoliates easily from a base material at the time of an elevated temperature.

[0006] Furthermore, a diamond film is covered to a base material and how to heat-treat the diamond covering member obtained after that is also learned. However, in this method, even if it can obtain a diamond covering member which is suitable for precision processing by removing a crack with a detailed front face, the effect of raising the adhesion of a base material and a diamond film can hardly be done so.

[0007] On the other hand, various methods of mainly paying one's attention to selection and reforming of the quality of the material of a base material are also examined as a method of improving the adhesion of a base material and a diamond thin film. For example, paying attention to the badness of the adhesion of a base material and a diamond thin film being in the difference among those coefficients of thermal expansion, there is the method of adjusting composition and the sintering conditions of a base material and controlling a coefficient of thermal expansion etc.

[0008] The methods (JP,61-109628,A etc.) of adjusting composition and the sintering conditions of ceramic base materials, such as a method, a silicon nitride, etc. which adjust composition of the cemented carbide base material of for example, a WC-Co system, as such a method etc. are proposed. However, in the case of the base material made from cemented carbide, generally it was difficult to make the coefficient of thermal expansion into the value enough near it of a diamond thin film by composition of cemented carbide, or regulation of manufacture conditions itself, and the present condition was actually that the improvement

effect of adhesion is not fully made. On the other hand, in the case of a ceramic system base material, there was a trouble that it was difficult to also fully satisfy the degree of hardness of the base material itself and properties, such as fracture toughness, though it will be limited [in / control of the coefficient of thermal expansion of the base material itself / this / for importance] to the quality of the material of a base material or the range with very narrow composition and adhesion is able to be raised even if. [0009] Furthermore, in JP,1-246361,A, it is at least one sort of hard layers, Co, and/or nickel in 4a and 5a of a periodic table, the carbide of 6a group metal, a nitride, a charcoal nitride, a carbonation object, nitric oxides, and these mutual solid solutions. After heat-treating or polish processing the sintering alloy which consists of a binder course made into a principal component, the method of forming in the front face the covering film which consists of diamond-like carbon and/or a diamond is proposed. [0010] However, practical level is not reached although the improvement of adhesion to the sintered alloy of a diamond film is found when heat-treatment under the reduced pressure shown in this open official report according to the example of a publication is performed, and a surface binder course disappears.

[0011] The method of decreasing the concentration of the binder course on the front face of a base material by carburization processing is proposed by JP,3-115571,A that such a problem should be solved. However, since the condensation ablation in a tungsten-carbide layer arises even if the adhesion of the diamond film to a tungsten-carbide layer improves, since the tungsten-carbide layer with much carbon formed in the base-material front face is weak, the trouble of being easy to produce ablation of a diamond film remains despite a join office.

[0012] This invention aims at solving the aforementioned technical problem. That is, the purpose of this invention is offering the diamond covering member by which it excelled in the adhesion of a base material and the diamond film which covers this, and excelled in the adhesion especially at the time of an elevated temperature, big endurance's was demonstrated by this, and the use life's has been improved remarkably.

[0013]

[Means for Solving the Problem] invention according to claim 1 for solving the aforementioned technical problem -- the [of a periodic table] -- the [an IVA group and] -- the [VA group and] -- diamond covering characterized by having the base material which has the porous layer which consists of the carbide of two or more sorts of metals chosen from the metal belonging to a VIA group, a nitride, or a charcoal nitride on a front face, and the diamond film formed in the front face of a porous layer -- it is a member diamond covering given in the aforementioned claim 1 the voidage of whose of the aforementioned porous layer is 5 - 80% as for invention according to claim 2 -- diamond covering given in the aforementioned claim 1 the BET value of whose of the aforementioned porous layer it is a member and is 30-300cm² / g as for invention according to claim 3 -- it is a member

[0014] Below, the diamond covering member of this invention is explained in detail. This diamond covering member has the base material which has a porous layer on a front face, and the diamond film formed in the front face of the porous layer.

[0015] (1) diamond covering which the base material of ***** mentions later -- a suitable material can be chosen according to a difference of the manufacture method of a member

[0016] If a porous layer is formed by deteriorating the surface portion of a base material, as for the quality of the material of the base material, it is desirable that it is the suitable quality of the material to form a porous layer. therefore, this invention -- setting -- the quality of the material of a porous layer -- the [of a periodic table (International Union of Pure and Applied Chemistry)] -- the [the metal belonging to an IVA group, for example, Ti, and] -- the [the metal belonging to VA group, for example, Ta, and] -- it is good to use the cemented carbide or the cermet containing two or more sorts of metals chosen from the metal, for example, W, belonging to a VIA group

[0017] As the aforementioned cemented carbide, tungsten-carbide system cemented carbide is desirable, and the thing containing a metal or its carbide, a nitride, and charcoal nitrides, such as Ti, Co, Ta, Mo, and Cr, is desirable as this tungsten-carbide system cemented carbide. Moreover, the thing containing Co or nickel is desirable as mentioned above as a binder phase.

[0018] As an example of tungsten-carbide system cemented carbide, cemented carbide, such as WC-TaC-Co, WC-TiC-Co, WC-TiCN-Co, and WC-TiC-TaC-Co, can be mentioned. In addition, the carbon called a "free carbon" etc. as these cemented carbide may be contained.

[0019] What is used for the conventional tool etc. as the above-mentioned tungsten carbide can be used, and it is in a concrete target. it is expressed with WCWC_x (however, x expresses the positive real numbers other than one, and usually, this x is larger than 1, or is a number smaller than 1.) -- constant -- a ratio -- that into which other elements, such as oxygen, joined together, replaced or invaded can be mentioned to a compound and a non-stoichiometric compound, or these Also in these, WC is usually used especially suitably. In addition, these may be used by kind independent, and two or more sorts may be merged, or may be used for them as two or more sorts of mixture, a constituent with the solid solution, etc.

[0020] As a titanium carbide, there is especially no limitation and it can use what is used for manufacturing the usual alloy. specifically, it is expressed with TiC and TiC_y (however, y expresses the positive real numbers other than one, and usually, this y is larger than 1, or is a number smaller than 1.) -- constant -- a ratio -- that into which other elements, such as oxygen, joined together, replaced or invaded can be mentioned to a compound and a non-stoichiometric compound, or these Also in these, TiC is usually used especially suitably.

[0021] As a tantalum carbide, there is especially no limitation and it can use what is used for manufacturing the usual alloy. specifically, it is expressed with TaC and TaC_z (however, z expresses the positive real numbers other than one, and usually, this z is larger than 1, or is a number smaller than 1.) -- constant -- a ratio -- that into which other elements, such as oxygen, joined together, replaced or invaded can be mentioned to a compound and a non-stoichiometric compound, or these Also in these, TaC is usually used especially suitably. The aforementioned tungsten carbide, the aforementioned titanium carbide, the aforementioned

tantalum carbide, and especially the aforementioned cobalt do not need to be pure, and as long as they are a range which does not have trouble in attaining the purpose of this invention, they may contain the impurity. For example, in the aforementioned tungsten carbide, you may contain impurities, such as superfluous carbon of a minute amount, a superfluous metal, and an oxide, etc. [0022] as a cermet -- the [of a periodic table] -- the [an IVA group and] -- the [VA group or] -- the alloy of the metaled carbide and the metal belonging to a VIA group can be mentioned Specifically, WC-Co, WC-(at least a kind of metal chosen from W, Ti, Ta, Nb, and V) C- (at least a kind of metal chosen from Ti, Mo, nickel, Fe, and Cr), etc. can be mentioned. When it illustrates concretely, furthermore, TiC-TaC-nickel, TiC-TaC-Mo, TiC-TaC-nickel-Mo, TiC-TiN-nickel, TiC-TiN-Mo, TiC-TiN-nickel-Mo, TiC-TiN-TaC-WC-nickel, TiC-TiN-TaC-WC-Mo, TiC-TiN-TaC-WC-nickel-Mo, TiN-TaN-nickel, TiN-TaN-Mo, TiN-TaN-nickel-Mo, TiC-TaN-nickel, TiC-TaN-Mo, TiC-TaN-nickel-Mo, TiC-nickel, TiC-Mo, TiC-nickel-Mo, TiC-nickel, TiC-Mo, TiC-nickel-Mo, TiC-TaN-nickel, TiC-TaN-Mo, TiC-TaN-nickel-Mo, TiC-Ti-Mo, Cr₃ C₂-nickel, TaC-nickel, TiC-TaC-Co, Mo₂ C-TiC-nickel-Cr, TiC-VC-Fe, TiC-VC-nickel, TiC-VC-Co, TiC-Mo-nickel, etc. It can mention. In addition, these may contain other elements or its carbide.

[0023] if the front face of a base material itself is not deteriorated and a porous layer is anew formed on the surface of a base material on the other hand using other quality of the materials independent of a base material -- the quality of the material suitable as a base material -- the [of a periodic table (International Union of Pure and Applied Chemistry)] -- the [an IVA group and] -- the [VA group and] -- it is not restricted to two or more sorts of metals chosen from the metal belonging to a VIA group In addition, although other quality of the materials for forming a porous layer are independent of a base material, they may be the same quality of the material as a base material. The meaning of being independent of a base material is [without it uses base-material itself] say mind.

[0024] Specifically as the quality of the material of a base material, they are a kind of the cemented carbide it is incomparable from kinds, such as W, Mo, Cr, Co, nickel, Fe, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, aluminum, B, Ga, and Si, or two sorts or more of metals, and these metals, or two sorts or more. The cemented carbide (specifically) of various kinds of composition which consists of carbon, nitrogen, oxygen, boron, etc. W-C systems, such as WC, W-WC, WC-C, and W-WC-C, a Co-C system, Co-W-C systems, such as Co-WC, Co-W-WC, Co-WC-C, and Co-W-WC-C, TaCx Mo-MoCx [MoCx and] etc. -- Ti-C systems, such as a Ta-C system and TiC, -- Si-C systems, such as Mo-C systems, such as a MoCx-C system, and SiC, and Fe-FeCx Fe-C systems, such as a system, Ti-nickel-C systems, such as aluminum-Fe-O systems, such as an aluminum₂ O₃-Fe system, and a TiC-nickel system, Fe-B-C systems, such as Ti-Co-C systems, such as a TiC-Co system, BN system, and a B₄ C-Fe system, Ti-N systems, such as a TiN system, AlN_x aluminum-N systems, such as a system, and TaN_x Ta-N systems, such as a system, W-Ti-Co-C systems, such as W-Ta-Co-C systems, such as a WC-TaC-Co-C system, and a WC-TiC-Co-C system, W-Ti-Ta-Co-C systems, such as a WC-TiC-TaC-Co-C system, an W-Ti-C-N system, an W-Co-Ti-C-N system, etc. -- etc. -- various cemented carbide can be mentioned

[0025] WC system cemented carbide suitable as an especially desirable example also in these for example, for cutting tools (specifically) For example, JIS B In 4104 The use class marks P01, P10, P20, P30, and P40, P series of P50 grade, The cemented carbide chips for [, such as K series of M10 M20, M30, M series of M40 grade, K01, K10, K20 and K30, and K40 grade,] cutting tools etc., W-Co-C system cemented carbide, such as WC-Co systems, such as cemented carbide chips objects for wire-drawing dices, such as a V-series of V1, V2, and V3 grade, the object for centers, for cutting tools, etc. **, such as what changed a part of W-Ti-Ta-Co-C system cemented carbide, such as WC-TiC-TaC system cemented carbide and a WC-TiC-TaC-Co system, or these Ta into Nb, etc. can be mentioned. In addition, in these, you may contain other elements and addition components other than the above. Whether the cemented carbide of what the quality of the material and a configuration is adopted should just choose suitably according to the purpose of use etc.

[0026] Moreover, the cermet mentioned as instantiation of the quality of the material of the base material in the case of preparing a porous layer can also be illustrated by deteriorating the front face of a base material as the quality of the material of the base material in the case of forming a porous layer according to other quality of the materials independent of a base material.

[0027] (2) The porous layer of ***** exists in the surface section of a base material so that it may expose on the surface of a base material. this porous layer -- the [of a periodic table (International Union of Pure and Applied Chemistry)] -- the [an IVA group (Ti, Zr, Hf) and] -- the [VA group (V, Nb, Ta) and] -- it is formed by the carbide of two or more sorts of metals chosen from the metal belonging to a VIA group (Cr, Mo, W), the nitride, or the charcoal nitride

[0028] Especially the desirable porous layer contains TiC, TiCN, and TiN, TaC and NbC.

[0029] The porous layer formed with the carbide of the metal chosen from the specific group of a periodic table contributes to that it is porosity and the improvement of adhesion in conjointly as opposed to the base material of a diamond film.

[0030] This porous layer can observe having a detailed opening easily, if the cross section of the base material which has a porous layer is observed by SEM (scanning electron microscope).

[0031] It is desirable to be 5 - 80% of rate as voidage, to be 20 - 80% of rate preferably, and to have the aforementioned opening at 30 - 70% of a rate still more preferably as a porous layer in this invention. Since the distortion at the time of the elevated temperature by the coefficient of thermal expansion of a diamond film and the coefficient of thermal expansion of a base material being different is absorbed effectively, the porous layer which has voidage in aforementioned within the limits is carried out that it is hard to produce the ablation from the base material of a diamond film. If voidage is less from the aforementioned range, it cannot become difficult to absorb distortion in which a load is carried out by the differential thermal expansion at the time of an elevated temperature, and the inclination for a diamond film to exfoliate easily from a base material cannot be reduced. Moreover, if voidage exceeds the aforementioned range, own intensity of a porous layer becomes small, it will become difficult to

demonstrate the function as an interlayer who exists between a diamond film and a base material, and such a porous layer will become easy to cause ablation of a diamond film.

[0032] The opening which has not been penetrated to base-material parenchyma although it will have become depressed from a porosity front face, if it observes by SEM as the opening in this porous layer was mentioned above, the adjoining opening, an opening open for free passage, etc. are accepted. If the front face of this porous layer is observed by SEM, being dotted with the opening in the shape of an island will be admitted.

[0033] The opening of this porous layer is maintained after a diamond film is formed on the surface of a porous layer. diamond covering which will come to form a diamond film in the front face of the base material which has a porous layer if it puts in another way -- if the cross section of a member is observed by SEM, it will be admitted that the opening still exists in the porous layer This is also in the state where opening in the porous-layer front face of the opening in a porous layer was carried out in the lid by the diamond film. In such a state, as for the voidage of the porous layer after the porous-layer front face was covered with the diamond film, it is desirable that it is in 5 - 70% of within the limits, and it is desirable that it is especially within the limits of 30-60.

[0034] The voidage (the voidage after formation may be called) of the porous layer after formation of a diamond film is in the inclination which decreases rather than the voidage (the voidage before formation may be called) of the porous layer before formation of a diamond film. Thus, that the voidage after formation decreases rather than the voidage before formation means that the diamond film formed on the porous layer has entered into the opening in a porous layer. If the voidage after formation is in aforementioned within the limits, considering this meaning, it will be thought that the porous layer has contributed to the improvement of adhesion to the base material of a diamond film by the anchor effect by a diamond film eating into the opening of a porous layer etc.

[0035] In addition, a mercury porosimeter can measure and estimate the voidage in a porous layer.

[0036] When this porous layer is seen from a viewpoint of the specific surface area, it is desirable that BET values are 30-300cm² / g, and it is especially desirable that they are 50-250cm² / g. If the BET value of a porous layer is within the limits of the aforementioned value, the own mechanical strength of a porous layer is maintained and improvement in the adhesion of a diamond film can be aimed at by relief and anchor effect of internal stress.

[0037] It is uniform, and the thickness of a porous layer is so desirable that it is thin. If thick, it will become weak and the adhesion of a diamond film and a base material will become bad. By this method, it is usually 0.1-40 micrometers. Here, the thickness of a porous layer can be determined as follows. That is, the thickness of a porous layer can be determined by cutting the base material covered with the porous layer by the diamond wheel, and observing the cutting cross section by SEM.

[0038] (3) the formation base-material front face of a porous layer -- the [of a periodic table (International Union of Pure and Applied Chemistry)] -- the [an IVA group and] -- the [VA group and] -- the following two are mentioned as the concrete method of preparing the porous layer of the carbide of two or more sorts of metals chosen from the metal belonging to a VIA group

(A) Deteriorate the front face of a base material in a porous layer.

(B) the [of a periodic table (International Union of Pure and Applied Chemistry)] -- the [an IVA group and] -- the [VA group and] -- coat two or more sorts of metal carbide chosen from a VIA group on the surface of a base material, and heat-treat it the following -- each -- **** -- it explains

[0039] (A) How (the 1st method) to deteriorate the front face of a base material in a porous layer the [of a periodic table (International Union of Pure and Applied Chemistry)] when / required / a solid-solution component is deposited on a base-material front face from the interior of a base material as a base material at the time of adopting this 1st method] -- the [an IVA group and] -- the [VA group and] -- it is good to use the cemented carbide or the cermet containing two or more sorts of metals chosen from the metal belonging to a VIA group, and the concrete instantiation is as having mentioned above

[0040] After this base material blends the material component which may serve as a base material at a proper rate, it can be formed by methods, such as sintering.

[0041] In addition, in advance of sintering, you may contain the auxiliary binder which makes a principal component ethylene glycol, ethylene-vinyl acrylate, polybutylene methacrylate, an adamantane, etc. with the aforementioned component if needed. Especially as the method of the aforementioned sintering, there is no limit and it can carry out according to the well-known sintering method from the former.

[0042] In the method of the aforementioned sintering, although it is possible to use each aforementioned component as a thing of the shape of the shape of powder and an impalpable powder and an ultrafine particle, the shape of a whisker, and other configurations of various kinds of, a mean particle diameter can usually use preferably suitably 0.05-4.0 micrometers of the things of the shape of an about 0.05-2.0-micrometer particle or an ultrafine particle, the things of the shape of a whisker whose aspect ratio is 20 to about 200, etc.

[0043] If sintering temperature is carried out, it is usually appropriate to carry out [1,300-1,600-degree C] within the limits of about 1,350-1,550 degrees C preferably. It is usually appropriate for sintering time preferably to carry out within the limits of about 1 - 3 hours for 0.5 hours or more.

[0044] There is especially no limit about the configuration of the base material used for manufacturing a diamond covering member. since the aforementioned base material is beforehand made into the desired configuration for example, on the occasion of the aforementioned sintering -- sintering -- it can carry out -- or after the aforementioned sintering and the need -- responding --

a desired configuration -- processing it -- diamond covering of this invention -- it can use as a base material of a member
 [0045] Before facing manufacturing the diamond covering member concerning this invention and covering the aforementioned base material with a diamond film, the aforementioned base material is heat-treated and the front face of the aforementioned base material is reformed to a porous layer. Heat-treatment is performed by heating the front face of the aforementioned base material under pressurization in the atmosphere of inert gas.

[0046] As the aforementioned inert gas, rare gas or nitrogen gas, such as argon gas, gaseous helium, neon gas, and xenon gas, etc. can be mentioned. Argon gas can be suitably used also especially in it. Moreover, if base materials, such as oxygen gas, and the gas which reacts are mixing into the aforementioned inert gas, since these will react with the aforementioned base material, in the aforementioned inert gas, it is desirable to remove oxygen gas etc. as much as possible.

[0047] Usually, the aforementioned pressure is more than an ordinary pressure, is five to 3,000 atmospheric pressure preferably, and is 1,000 to 3,000 atmospheric pressure especially. A pressure is not improved rather than an ordinary pressure by the state where the front face of the aforementioned base material is desirable to a low case. Moreover, even if a pressure exceeds 3,000 atmospheric pressure, the effect beyond it is not acquired compared with the effect acquired when it carries out with 3,000 atmospheric pressure. Usually, 1,000-1,600 degrees C is desirable especially desirable, and the aforementioned temperature is 1,300-1,450 degrees C. When temperature of the above is out of range, the front face of the aforementioned base material is not improved by the desirable configuration.

[0048] Although time to heat-treat does not generally have ***** since it is decided by the conditions of temperature and a pressure, as for 15 minutes - 300 minutes, for [for / 1 minute / -] 500 minutes is usually desirable especially desirable. When time to heat-treat is under for 1 minute, reforming of the front face of the aforementioned base material becomes inadequate. Moreover, since it is accompanied by the danger of irregularity increasing in the front face of the aforementioned base material, and causing deformation of a base material since time to heat-treat exceeds for 500 minutes, or reforming on the front face of a base material will generally progress too much, if heating temperature is too high, it is not desirable.

[0049] In addition, heat-treatment can be performed by proper methods, such as irradiation of plasma heating, light, etc., energization, laser heating, and electrolysis.

[0050] this heat-treatment -- the front face of a base material -- the [of a periodic table (International Union of Pure and Applied Chemistry)] -- the [an IVA group and] -- the [VA group and] -- the porous layer which consists of the carbide of two or more sorts of metals chosen from the metal belonging to a VIA group, a nitride, or a charcoal nitride is formed

[0051] It is presumed that the porous layer mentioned above is formed of the following mechanisms. That is, if above-mentioned heat-treatment is performed, Co, nickel, etc. will be hidden in the interior of a base material, or will volatilize, and Ti and Ta will move toward a front face simultaneously from the interior of a base material. Therefore, there is no exposure of Co, nickel, etc. in a front face, and, moreover, Co, nickel, etc. come to exist in the interior of a base material. In the case of the suitable base material in this application, the voidage of the formed porosity gradually decreases as it goes to the interior of a base material, and it comes to have the component and composition of the base material itself soon. That is, the porous layer in this invention does not form a clear interface between base materials. When a diamond film is formed and it uses as a tool etc. on this porous layer by such reason, even if it uses it under a severe condition, it will not happen that ** exfoliates [a diamond film] also as for a porous layer.

[0052] (B) the [of a periodic table (International Union of Pure and Applied Chemistry)] -- the [an IVA group and] -- the [VA group and] -- how (the 2nd method) to coat the carbide of two or more sorts of metals chosen from a VIA group, a nitride, or a charcoal nitride on the surface of a base material, and to heat-treat it

In this method, since the front face of a base material is made to carry out adhesion formation of metal carbide, a specific metal nitride, or a specific metal charcoal nitride, the base material does not need to be formed of a component required to form a porous layer. It is as having mentioned above as the quality of the material of a base material.

[0053] Since it is the same as that of the 1st method of the above about the conditions which sinter this using the aforementioned material which may turn into a base material, and the configuration of a base material, the detailed explanation is omitted.

[0054] Moreover, it is a metal in the metal carbide, metal nitride, or metal charcoal nitride by which vacuum evaporation is carried out to a base-material front face in this invention. the [** and / periodic-table (International Union of Pure and Applied Chemistry) (International Union of Pure and Applied Chemistry)] -- a kind of metal chosen from the metal belonging to an IVA group, Ti, Zr, Hf and the metal belonging to a family VA group, V, Nb, Ta and the metal belonging to a family VIA group, and the group that consists of Ti, Ta, Nb, Cr, Mo, and W especially can be mentioned especially at least

[0055] As a method of carrying out the vacuum evaporation of the carbide, nitride, or charcoal nitride of these metals to the above-mentioned base material, the ion plating method, a spatter, etc. which are generally used are employable. 100-50,000Å of thickness of the vacuum evaporation film formed of vacuum evaporation is usually preferably chosen from the range of 1,000-20,000Å. if it is hard to expect the effect of an adhesion improvement of this thickness in less than 100Å and exceeds 50,000Å, when a vacuum evaporation film is formed, the internal stress of the vacuum evaporation film itself will become large, and a vacuum evaporation film will exfoliate from a base material -- there are things Moreover, when the porous layer formed of heat-treatment becomes thick, the intensity of itself may be lost and a diamond film may exfoliate with a porous layer from a porous layer.

[0056] Subsequently, the base material which has a vacuum evaporation film is heat-treated. 1,200-1,600 degrees C of heating temperature are usually 1,300-1,550 degrees C preferably. Moreover, generally as an atmosphere of heat-treatment, inert gas, such as an argon, helium, and nitrogen gas, is desirable. But these controlled atmospheres are suitably determined by the metal

kind in the above-mentioned vacuum evaporation film. For example, as an atmosphere in case a metal kind is titanium, rare gas, such as argon gas or gaseous helium, is desirable. As a pressure at the time of heat-treatment, it is suitably chosen from the range of one to 3,000 atmospheric pressure.

[0057] Although time to heat-treat does not generally have ***** since it is decided by temperature conditions, as for 15 minutes - 300 minutes, for [for / 1 minute / -] 500 minutes is usually desirable especially desirable. When time to heat-treat is under for 1 minute, reforming of the front face of the aforementioned base material becomes inadequate. Moreover, since it is accompanied by the danger of irregularity increasing in the front face of the aforementioned base material, and causing deformation of a base material since surface reforming progresses too much when time to heat-treat exceeds for 500 minutes, it is not desirable.

[0058] Heat-treatment can be performed by proper methods, such as irradiation of plasma heating, light, etc., energization, laser heating, and electrolysis. this heat-treatment -- the front face of a base material -- the [of a periodic table (International Union of Pure and Applied Chemistry)] -- the [an IVA group and] -- the [VA group and] -- the porous layer which consists of the carbide of two or more sorts of metals chosen from the metal belonging to a VIA group, a nitride, or a charcoal nitride is formed

[0059] About a porous layer, it is the same with having explained in the 1st method of the above.

[0060] (4) In the diamond composition process invention in this application, it is desirable to be also able to cover the thin film of diamonds on the front face of the porous layer in the base material which is the above, and was made and heat-treated, and to cover the thin film of diamonds on a porous front face, after performing plasma treatment of specific conditions to a base material as pretreatment, when there are still few contents of the inside of a porous layer, for example, titanium, and a tantalum. As this plasma treatment, it is the mixed-gas atmosphere of carbon dioxide gas and hydrogen gas, and plasma treatment is performed at 10 - 100torr and 500-1,100 degrees C.

[0061] In mixed gas, the mixed rate of 60 - 90% of carbon dioxide gas and 40 - 10% of hydrogen gas is usually desirable. As a pressure at the time of plasma treatment, within the limits of 10 - 100torr is desirable. If a pressure is higher than the aforementioned range, the controllability of processing will be bad and a low and processing will take time. As base-material temperature, it is 700-900 degrees C preferably within the limits of 500-1,100 degrees C. When temperature is higher than the aforementioned range, the controllability of processing is bad, repeatability is bad, and a low and processing take time. The processing time is 60 minutes preferably for 1 minute to 200 minutes.

[0062] CVD is suitably employable in order to generate the plasma of the mixed gas of carbon dioxide gas and hydrogen gas. As CVD which carries out plasma treatment, various methods, such as a microwave plasma CVD method, a RF plasma CVD method, heat filament CVD, and DC arc CVD, are learned, for example. In this pretreatment, although any of these CVD is applicable, a microwave plasma CVD method, a RF plasma CVD method, etc. can be mentioned especially. Moreover, if you adopt the same CVD as the CVD adopted on the occasion of gaseous-phase composition of the diamond mentioned later, it is convenient on an equipment configuration.

[0063] Thus, in manufacturing the diamond covering member in this invention, by carrying out above-mentioned plasma treatment, a base-material front face is activated and the bonding strength of a base material and a diamond film increases. carry out for carrying out the aforementioned pretreatment in this invention -- or pretreatment -- bending -- an imitation -- a diamond covering member is formed in the front face of the porous layer formed as mentioned above by covering the thin film of diamonds With diamonds here, the diamond and diamond-like carbon which sets the diamond-like carbon other than a diamond in part, and contains it is included.

[0064] Although various kinds of methods are learned from the former as the formation method of the thin film of diamonds and there is especially no limitation, as shown below, in the method of this invention, the vapor phase synthetic method which uses carbon source gas is suitably employable.

[0065] As the above-mentioned carbon source gas. Paraffin hydrocarbons, such as **, for example, methane, ethane, a propane, and butane; Ethylene, The hydrocarbons of acetylene series, such as olefin-hydrocarbon; acetylene, such as a propylene and a butylene, and a propine; A butadiene, Diolefin system hydrocarbons, such as an allene; A cyclopropane, a cyclobutane, Alicyclic hydrocarbon, such as a cyclopentane and a cyclohexane; A cyclobutadiene, Aromatic hydrocarbons, such as benzene, toluene, a xylene, and naphthalene; An acetone, Nitrogen-containing hydrocarbons of amines; others, such as oxygenated hydrocarbon; trimethylamines of alcohols; others, such as ketones; methanols, such as a diethyl ketone and a benzophenone, and ethanol, and a triethylamine; carbon dioxide gas, a carbon monoxide, peroxidation carbon, etc. can be mentioned. Moreover, various kinds of aforementioned compounds can also be mixed and used. Also in these, amines, such as ketones, such as alcohols, such as paraffin hydrocarbons, such as methane, ethane, and a propane, ethanol, and a methanol, an acetone, and a benzophenone, a trimethylamine, and a triethylamine, carbon dioxide gas, and a carbon monoxide are desirable, and especially its carbon monoxide is desirable. In addition, these may be used by kind independent and may use two or more sorts together as mixed gas etc. Moreover, these may be mixed with inert gas, such as activated gas, such as hydrogen, helium, an argon, neon, a xenon, and nitrogen, and may use.

[0066] Various kinds of diamond thin film vapor phase synthetic methods, such as a well-known method, for example, CVD, PVD, the PCVD method, or a method that combined these, can be used for formation of the thin film of the aforementioned diamonds, and a microwave plasma CVD method including various kinds of direct-current-plasma CVD including various kinds of heat filament methods including the EACVD method and the thermal-plasma method and the thermal-plasma method etc. can usually be suitably used for it also in these.

[0067] As formation conditions for the thin film of diamonds, there is especially no limit and it can apply the reaction condition

usually used for the aforementioned vapor phase synthetic method. For example, as reaction pressure, 10⁻⁶ - 10³ Torr are desirable, and it is usually especially desirable that it is within the limits of 1 - 800 Torr. Rather than 10⁻⁶ Torr, the formation speed of the thin film of diamonds is slow, and a bird clapper has reaction pressure in a low case. Moreover, in being higher than 10³ Torr, there is no effect beyond it compared with the effect acquired at the time of 10³ Torr.

[0068] Although it cannot generally specify as a skin temperature of the aforementioned base material since it changes with activation means of the aforementioned material gas etc., it is usually good preferably to carry out [300-1,200-degree C] within the limits of 450-1,000 degrees C. Formation of the thin film of crystalline diamonds has [this temperature] a bird clapper in a low case insufficiently rather than 300 degrees C. Moreover, it becomes easy to produce etching of the thin film of the diamonds formed when temperature exceeded 1,200 degrees C.

[0069] As reaction time, as for especially limitation, it is desirable to set up suitably according to the formation speed of the thin film of diamonds so that it may not be and the thin film of diamonds may serve as desired thickness. the thickness of the thin film of the diamonds made to form in the front face of the aforementioned base material -- diamond covering -- although it cannot set uniformly since it changes with purposes of using a member etc., in the case of a tool, 10-50 micrometers or more 5 micrometers or more are usually suitable preferably. When the thin film of diamonds is too thin, the front face of a base material may fully be unable to be covered. Thus, since an interlayer's metal will be carbonized for the carbon source gas of a raw material, and an interlayer's metal in response to the time of a diamond thin film being formed in the aforementioned interlayer's front face and a diamond will subsequently generate, the adhesion between an interlayer and a diamond thin film improves.

[0070] A diamond covering member can be manufactured by the method of this invention as mentioned above.

[0071]

[Example] Hereafter, although the example and its example of comparison of this invention explain this invention still more concretely, this invention is not limited to these examples. In addition, evaluation of adhesion with the base material of the diamond thin film in the following examples and examples of comparison was performed as follows.

[0072] The indenter was stuffed into the base material the condition for [load 60 kg-f and holding-time] 30 seconds using the total from the diamond thin film side of a test piece (diamond thin film covering base material) in the appraisal method (indentation method) Rockwell hardness of the adhesion of a diamond thin film, it asked for the surface-of-separation product of the diamond thin film by this indenter, and the size of this measured value estimated the quality of the adhesion to the base material of a diamond thin film.

[0073] The base material after check heat-treatment of a porous layer was cut by the diamond wheel, and the cutting cross section obtained was observed by SEM, and was checked.

[0074] The measurement porous layer of the voidage in a porous layer was measured in the mercury porosimeter.

[0075] FLOWSORB by measurement Shimadzu of the BET value in a porous layer II It measured using 2300.

[0076] (Examples 1-7) About the example 6 made from the cemented carbide of the size 12.7mmx12.7mm angle which reaches example 1-5 and is shown in Table 1 about 7, the base material made from the cermet of the same size was heat-treated on each heating conditions shown in Table 1.

[0077] The diamond thin film was made to form in the front face of the base material which formed the porous layer by heat-treatment per example 1-7 on condition that the following, and each diamond covering member was obtained. In addition, in any case, the thickness of the formed diamond thin film was about 25 micrometers.

[0078] synthetic condition material gas [of a diamond thin film]: -- mixed-gas composition condition [of CO (15 capacity %) and H₂ (85 capacity %)]: -- reaction pressure 40Torr, the substrate temperature of 900 degrees C, and a synthetic time 10-hour synthesis method (material gas exciting method):microwave plasma CVD method

[0079] It was checked according to the Raman spectrum that the formed film is a diamond. The aforementioned indentation method estimated the adhesion of a diamond thin film and a base material to each diamond covering member (test piece) obtained above. The result is shown in Table 1.

[0080] (Examples 8-19) The thin layer with a thickness of 1.5 micrometers it is thin on the front face of the base material made from the cemented carbide of the size 12.7mmx12.7mm angle which is the chip for cutting tools shown in Table 1 from the coating shown in Table 1 by the ion plating method was covered. Subsequently, this was heat-treated on each heating conditions shown in Table 1. Here, K01, K10, K20, and P10 which were used for each base material made from cemented carbide are JIS, respectively. B The use class mark of a cemented carbide chip based on 4104 is shown, and these cemented carbide has the composition shown below, respectively.

[0081] The composition K01:WC-Co system of the base material made from cemented carbide (W:91 % of the weight, Co:5 % of the weight, C:4 % of the weight)

K10: WC-Co system. () [W:] 87 % of the weight, Co: 7 % of the weight and C:6% of the weight of a cemented carbide

K20:WC-Co system cemented carbide cermet:TiN-nickel (TiN: -- 59% of the weight) of (W:87 % of the weight, Co:8 % of the weight, and C:5% of the weight) of a cemented carbide P10:WC-TiC-TaC-Co system (W:50 % of the weight, Ti:16 % of the weight, Ta:17 % of the weight, Co:9 % of the weight, C:8 % of the weight) nickel: 6 % of the weight, Co:9 % of the weight, Ta:20 % of the weight, Mo:6 % of the weight

The diamond thin film was made to form in the front face of the base material which formed the porous layer by heat-treatment similarly in the aforementioned examples 1-7, and each diamond covering member was obtained. In addition, in any case, the thickness of the formed diamond thin film was about 25 micrometers.

[0082] It was checked according to the Raman spectrum that the formed film is a diamond. The aforementioned indentation

method estimated the adhesion of a diamond thin film and a base material to each diamond covering member (test piece) obtained above. The result is shown in Table 2.

[0083] (Examples 1-5 of comparison) About the examples 1-4 of comparison, the diamond thin film was formed in the front face of the base material made from the cemented carbide of the size 12.7mmx12.7mm angle which is a chip for cutting tools on the same conditions as the aforementioned example, without forming a porous layer in the front face of the base material made from the cemented carbide of the composition shown in Table 1 about the example 5 of comparison, respectively. The adhesion of a diamond thin film was evaluated like the aforementioned example, the result of the example 5 of comparison was shown in Table 1, and the result of the examples 1-4 of comparison was shown in Table 2.

[0084]

[Table 1]

	基板	多孔質層生成条件				
		加熱方法	雰囲気	圧力 (気圧)	温度 (℃)	時間 (min)
実施例 1	TiC/K10	熱	Ar	2000	1400	30
実施例 2	TiC/K10	熱	Ar	2000	1350	60
実施例 3	TiC/K10	熱	Ar	2000	1300	120
実施例 4	TiCN/K10	熱	Ar	2000	1350	120
実施例 5	TaC/K10	熱	Ar	2000	1350	300
実施例 6	TiCN/TiN-Ni	熱	N ₂	2000	1300	30
実施例 7	TiC/K20	熱	N ₂	1350	1350	120
実施例 8	TiC/K01	熱	N ₂	1350	1350	60
実施例 9	NbC/K10	熱	Ar	2000	1350	180
実施例 10	NbC/K01	熱	Ar	1350	1350	180
実施例 11	TiN/K10	熱	Ar	2000	1350	180
実施例 12	WC+Co+TiC (5%) (2.5%)	熱	Ar	2000	1350	180
実施例 13	WC+Co+TiC (5%) (2.5%)	熱	N ₂	1350	1300	180
実施例 14	WC+Co+TiC (5%) (2.5%)	高周波加熱 (4 MHz)	—	1	1350	10
実施例 15	WC+Co+TiC (5%) (2.5%)	高周波加熱 (4 MHz)	—	1	1300	5
実施例 16	WC+Co+TiC (5%) (2.5%)	直流	—	1	1350	10
実施例 17	TiC/P10	熱	Ar	2000	1300	300
実施例 18	WC+Co+TaC (5%)	熱	Ar	2000	1350	180
実施例 19	WC+Co+NbC (3%)	熱	Ar	2000	1350	180
比較例 1	TiC/K10	加熱処理操作なし。				
比較例 2	TiCN/K10					
比較例 3	TaC/K10					
比較例 4	TiC/K20					
比較例 5	WC+Co+TiC					

[0085]

[Table 2]

	多孔質層			密着性	剝離面積 (mm ²)
	空隙率 (%)	BET値	厚み (μm)		
実施例1	60	160	7	大	殆どなし
実施例2	50	120	5	大	殆どなし
実施例3	40	100	3	大	殆どなし
実施例4	50	120	5	大	殆どなし
実施例5	60	160	7	大	殆どなし
実施例6	70	220	10	大	殆どなし
実施例7	40	100	5	大	殆どなし
実施例8	50	120	4	大	殆どなし
実施例9	40	100	5	大	殆どなし
実施例10	40	100	4	大	殆どなし
実施例11	60	160	5	大	殆どなし
実施例12	60	160	20	大	殆どなし
実施例13	50	120	10	大	殆どなし
実施例14	40	100	10	大	殆どなし
実施例15	30	85	5	大	殆どなし
実施例16	40	100	10	大	殆どなし
実施例17	70	220	35	大	殆どなし
実施例18	50	120	30	大	殆どなし
実施例19	40	100	18	大	殆どなし
比較例1				小	0.21
比較例2				小	0.20
比較例3				小	0.22
比較例4				小	0.21
比較例5				小	0.18

[0086]

[Effect] Since the diamond film is formed in the porous layer while a base material has the porous layer which becomes the front face from the specific quality of the material according to this invention, the diamond covering member which the adhesion at the time of an elevated temperature is remarkable, and improved can be offered. Since it excels in the adhesion of a diamond thin film, the diamond covering member concerning this invention is applicable suitable for a cutting tool etc.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] the [of a periodic table] -- the [an IVA group and] -- the [VA group and] -- diamond covering characterized by having the base material which has the porous layer which consists of the carbide of two or more sorts of metals chosen from the metal belonging to a VIA group, a nitride, or a charcoal nitride on a front face, and the diamond film formed in the front face of a porous layer -- a member

[Claim 2] diamond covering given in the aforementioned claim 1 the voidage of whose of the aforementioned porous layer is 5 - 80% -- a member

[Claim 3] diamond covering given in the aforementioned claim 1 the BET value of whose of the aforementioned porous layer is 30-300cm² / g -- a member

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-320910

(43)公開日 平成5年(1993)12月7日

(51)IntCl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 16/26		7325-4K		
B 2 3 B 27/14	A	9326-3C		
B 2 3 P 15/28	A	7041-3C		
C 2 3 C 30/00	A			
C 3 0 B 29/04	Q	7821-4G		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 11 頁)

(21)出願番号 特願平4-123921

(22)出願日 平成4年(1992)5月15日

(71)出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 磯崎 敏夫

千葉県袖ヶ浦市上泉1660番地出光石油化学
株式会社内

(72)発明者 増田 敦彦

千葉県袖ヶ浦市上泉1660番地出光石油化学
株式会社内

(74)代理人 弁理士 福村 直樹

(54)【発明の名称】 ダイヤモンド類被覆部材

(57)【要約】

【目的】 この発明の目的は、基材とこれを被覆するダイヤモンド類膜との密着性に優れ、優れた耐久性を発揮し、使用寿命が著しく改善されたダイヤモンド類被覆部材を提供することである。

【構成】 この発明のダイヤモンド類被覆部材は、周期律表 (IUPAC) の第IVA族、第VA族および第VIA族に属する金属から選択される二種以上の金属のカーバイド、窒化物もしくは炭窒化物からなる多孔質層を表面に有する基材と、その多孔質層上に形成されたダイヤモンド類層とを有することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 周期律表の第ⅣA族、第ⅤA族および第ⅥA族に属する金属から選択される二種以上の金属の炭化物、窒化物もしくは炭窒化物からなる多孔質層を表面に有する基材と、多孔質層の表面に形成されたダイヤモンド類膜とを有することを特徴とするダイヤモンド類被覆部材。

【請求項2】 前記多孔質層はその空隙率が5～80%である前記請求項1に記載のダイヤモンド類被覆部材。

【請求項3】 前記多孔質層は、そのBET値が30～300 cm²/gである前記請求項1に記載のダイヤモンド類被覆部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、ダイヤモンド類被覆部材に関し、さらに詳しくは、基材とこれを被覆するダイヤモンド類膜との密着性に優れ、特に、高温時においても容易に剥離しないダイヤモンド類膜を備えることにより高温時の密着性にも優れ、切削工具、研削工具、研磨工具等の工具に応用して使用寿命の著しく長いものとするのできるダイヤモンド類被覆部材に関する。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】従来より、高い表面硬度と耐摩耗性とが要求される切削工具、研削工具および研磨工具等の工具類や機械部品等の耐摩耗部材に、硬度や耐摩耗性などの点で著しく優れたダイヤモンドが利用されている。たとえば、一般に、CVD法やPVD法等の気相法によるダイヤモンド合成技術を利用し、工具類や耐摩耗部材等の基材の表面にダイヤモンド類を析出させてダイヤモンド類被膜を形成させる方法が知られている。このようにダイヤモンド類被膜で基材を被覆することにより、工具類や耐摩耗部材に高度の表面硬度と耐摩耗性を付与することができるのである。

【0003】しかしながら、基材の表面とダイヤモンド類被膜とは、一般に密着性が悪い。それゆえ、この密着性を向上させるために様々な提案がなされている。そのような提案の1つとして、各種の材質の基材の面上にその基材成分と炭素成分とからなる中間層を形成させ、該中間層の面上に気相合成法によってダイヤモンド膜（ダイヤモンド類薄膜）を形成させ、その中間層によって基材とダイヤモンド膜の密着性を向上させようとする試みがなされている（特開昭60-208473号公報、特開昭61-106478号公報、特開昭61-106493号公報、特開昭61-106494号公報など）。

【0004】しかしながら、中間層を用いる技術においては、①中間層は基材とダイヤモンド類薄膜の双方に対して高い密着性を保持することが求められ、しかも、②中間層自体の強度も十分に高くなければならない、という厳しい要求を満たす必要があるため、その最適な材質

の選定は極めて難しい。実際、上記例示の従来法のように中間層の材質の選定やその形成法等に種々の工夫がなされてきているが、従来法によって得られるところの、中間層を有するダイヤモンド被覆部材は、いずれの場合も、上記①および②を共に十分に満足するに至ってはならず、特に、切削工具や摺動部材等の過酷な条件で使用に供する場合、十分な耐久性や使用寿命が得られないという問題点があった。

【0005】また、特開昭62-47480号公報においては、サーメットからなる基材の表面を酸処理してC_oやNiなどの金属成分を除去しておく方法が提案されている。しかしながら、この方法では炭化チタンとダイヤモンド膜との熱応力の相違等によって、サーメットからなる基材に対するダイヤモンド膜の十分な密着性を得ることができず、高温時にダイヤモンド膜が基材から容易に剥離するという欠点がある。

【0006】さらに、基材にダイヤモンド膜を被覆し、その後に得られたダイヤモンド被覆部材を熱処理する方法も知られている。しかしながら、この方法においては、表面の微細なクラックを除去することにより精密加工に適するようなダイヤモンド被覆部材を得ることはできても、基材とダイヤモンド膜との密着性を向上させるという効果は殆ど奏することができない。

【0007】一方、基材とダイヤモンド類薄膜との密着性を改善する方法として、主として基材の材質の選定や改質に着目する方法も種々検討されている。たとえば、基材とダイヤモンド類薄膜との密着性の悪さがそれらの熱膨張係数の違いにあることに注目して、基材の組成や焼結条件を調整して熱膨張係数を制御する方法などがある。

【0008】こうした方法として、たとえば、WC-C_o系の超合金基材の組成を調節する方法、窒化珪素等のセラミックス基材の組成や焼結条件を調整する方法（特開昭61-109628号公報等）などが提案されている。しかしながら、超合金製基材の場合には、一般に、超合金の組成や製造条件の調節によってその熱膨張係数をダイヤモンド類薄膜のそれに十分に近い値にすること自体が難しく、実際、密着性の改善効果は十分になされていないのが現状であった。一方、セラミックス系基材の場合には、該基材自体の熱膨張係数の制御に重点をおいているので、基材の材質や組成が極めて狭い範囲に限定されてしまい、たとえ密着性を向上させることができたとしても、基材自体の硬度と破壊靱性等の特性をも十分に満足させることが困難であるという問題点があった。

【0009】さらに、特開平1-246361号公報には、周期律表の4a、5a、6a族金属の炭化物、窒化物、炭窒化物、炭酸化物、窒酸化物及びこれらの相互固溶体の中の少なくとも1種の硬質層とC_o及び／又はNiを主成分とする結合層とからなる焼結合金を加熱処理

もしくは研磨処理した後、その表面にダイヤモンド状カーボン及び／又はダイヤモンドからなる被覆膜を形成する方法が提案されている。

【0010】しかしながら、この公開公報に記載の実施例により示される減圧の下での加熱処理を行なった場合は、表面の結合層が消失することによりダイヤモンド膜の焼結合金に対する密着性の向上が見られるものの、実用的レベルには達していない。

【0011】このような問題を解決すべく、特開平3-115571号公報には、浸炭処理により基材表面の結合層の濃度を減少させる方法が提案されている。しかしながら、基材表面に形成された炭素の多い炭化タングステン層は脆いので、炭化タングステン層に対するダイヤモンド膜の密着性が向上しても炭化タングステン層における凝集剥離が生じるので、結局のところ、ダイヤモンド膜の剥離が生じ易いという問題点が残る。

【0012】この発明は、前記課題を解決することを目的とする。即ち、この発明の目的は、基材とこれを被覆するダイヤモンド類膜との密着性に優れ、特に高温時における密着性に優れ、これによって大きな耐久性を発揮し、使用寿命が著しく改善されたダイヤモンド類被覆部材を提供することである。

【0013】

【前記課題を解決するための手段】前記課題を解決するための請求項1に記載の発明は、周期律表の第IVA族、第VA族および第VIA族に属する金属から選択される二種以上の金属の炭化物、窒化物もしくは炭窒化物からなる多孔質層を表面に有する基材と、多孔質層の表面に形成されたダイヤモンド類膜とを有することを特徴とするダイヤモンド類被覆部材であり、請求項2に記載の発明は、前記多孔質層はその空隙率が5〜80%である前記請求項1に記載のダイヤモンド類被覆部材であり、請求項3に記載の発明は、前記多孔質層は、そのBET値が30〜300cm²/gである前記請求項1に記載のダイヤモンド類被覆部材である。

【0014】以下に、この発明のダイヤモンド類被覆部材について詳細に説明する。このダイヤモンド類被覆部材は、表面に多孔質層を有する基材と、その多孔質層の表面に形成されたダイヤモンド類膜とを有する。

【0015】(1) 基材

この基材は、後述するダイヤモンド類被覆部材の製造方法の相違に応じて好適な素材を選択することができる。

【0016】基材の表面部分を変質させることにより多孔質層を形成するのであれば、その基材の材質は、多孔質層を形成するのに好適な材質であるのが望ましい。したがって、この発明においては、多孔質層の材質は、周期律表(IUPAC)の第IVA族に属する金属例えばTi、第VA族に属する金属例えばTaおよび第VIA族に属する金属例えばWから選択される二種以上の金属を含有する超硬合金もしくはサーメットを使用するのが

良い。

【0017】前記超硬合金としては炭化タングステン系超硬合金が好ましく、この炭化タングステン系超硬合金としては、Ti、Co、Ta、Mo、Cr等の金属またはその炭化物、窒化物および炭窒化物を含有しているものが好ましい。また、結合相として、前述のように、CoまたはNiを含有しているものが好ましい。

【0018】炭化タングステン系超硬合金の具体例としては、WC-TaC-Co、WC-TiC-Co、WC-TiCN-Co、WC-TiC-TaC-Co等の超硬合金を挙げることができる。なお、これらの超硬合金としては「フリーカーボン」などと称される炭素が含まれていることがある。

【0019】上記炭化タングステンとしては、従来の工具等に使用されるものなどを使用することができ、具体的には、WC、WC_x（但し、xは1以外の正の実数を表わし、通常、このxは1より大きいあるいは1より小さい数である。）で表わされる定比化合物および不定比化合物、あるいはこれらに酸素等の他の元素が結合、置換または侵入したもの等を挙げることができる。これらの中でも、通常、WCが特に好適に使用される。なお、これらは、一種単独で用いてもよく、二種以上を併合してもよく、あるいは二種以上の混合物、固溶体との組成物等として用いてもよい。

【0020】炭化チタンとしては、特に限定はなく、通常の合金を製造するのに用いられるものを使用することができる。具体的には、TiC、TiC_y（但し、yは1以外の正の実数を表わし、通常、このyは1より大きいあるいは1より小さい数である。）で表わされる定比化合物および不定比化合物、あるいはこれらに酸素等の他の元素が結合、置換または侵入したもの等を挙げることができる。これらの中でも、通常、TiCが特に好適に使用される。

【0021】炭化タンタルとしては、特に限定はなく、通常の合金を製造するのに用いられるものを使用することができる。具体的には、TaC、TaC_z（但し、zは1以外の正の実数を表わし、通常、このzは1より大きいあるいは1より小さい数である。）で表わされる定比化合物および不定比化合物、あるいはこれらに酸素等の他の元素が結合、置換または侵入したもの等を挙げることができる。これらの中でも、通常、TaCが特に好適に使用される。前記炭化タングステン、前記炭化チタン、前記炭化タンタルおよび前記コバルトは、特に純粋である必要はなく、本発明の目的を達成するのに支障のない範囲であれば不純物を含有していてもよい。例えば、前記炭化タングステンにおいては、微量の過剰炭素、過剰金属、酸化物等の不純物を含有していてもよい。

【0022】サーメットとしては、周期律表の第IVA族、第VA族または第VIA族に属する金属の炭化物と

金属との合金を挙げることができる。具体的にはWC-Co、WC-(W, Ti, Ta, Nb, Vから選択される少なくとも一種の金属)C-(Ti, Mo, Ni, Fe, Crから選択される少なくとも一種の金属)などを挙げることができる。更に具体的に例示すると、TiC-TaC-Ni、TiC-TaC-Mo、TiC-TaC-Ni-Mo、TiC-TiN-Ni、TiC-TiN-Mo、TiC-TiN-Ni-Mo、TiC-TiN-TaC-WC-Ni、TiC-TiN-TaC-WC-Mo、TiC-TiN-TaC-WC-Ni-Mo、TiN-TaN-Ni、TiN-TaN-Mo、TiN-TaN-Ni-Mo、TiC-TaN-Ni、TiC-TaN-Mo、TiC-TaN-Ni-Mo、TiC-Ni、TiC-Mo、TiC-Ni-Mo、TiC-Ni-TaN-Ni、TiC-TaN-Mo、TiC-TaN-Ni-Mo、TiC-Ti-Mo、Cr₃C₂-Ni、TaC-Ni、TiC-TaC-Co、Mo₂C-TiC-Ni-Cr、TiC-VC-Fe、TiC-VC-Ni、TiC-VC-Co、TiC-Mo-Ni等を挙げることができる。なお、これらはその他の元素またはその炭化物を含有していても良い。

【0023】一方、基材の表面自体を変質させるのではなくて、基材とは独立の他の材質を用いて基材の表面に改めて多孔質層を形成するのであれば、基材として好適な材質は、周期律表(IUPAC)の第IVA族、第VA族および第VIA族に属する金属から選択される二種以上の金属に限られない。なお、多孔質層を形成するための他の材質は、基材とは独立であるといっても、基材と同じ材質であっても良い。基材とは独立という意味は、基材それ自体を用いないでという意である。

【0024】基材の材質としては、具体的には、W、Mo、Cr、Co、Ni、Fe、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、Al、B、Ga、Siなどの一種または二種以上の金属からなる超硬合金類、これら金属の一種または二種以上と、炭素、窒素、酸素および/またはホウ素等からなる各種の組成の超硬合金類(具体的には、たとえば、WC、W-WC、WC-C、W-WC-C等のW-C系、Co-C系、Co-WC、Co-W-WC、Co-WC-C、Co-W-WC-C等のCo-W-C系、TaC_x等のTa-C系、TiC等のTi-C系、MoC_x、Mo-MoC_x、MoC_x-C系等のMo-C系、SiC等のSi-C系、Fe-FeC_x系等のFe-C系、Al₂O₃-Fe系等のAl-Fe-O系、TiC-Ni系等のTi-Ni-C系、TiC-Co系等のTi-Co-C系、BN系、B₄C-Fe系等のFe-B-C系、TiN系等のTi-N系、AlN_x系等のAl-N系、Ta_xN系等のTa-N系、WC-TaC-Co-C系等のW-Ta-Co-C系、WC-TiC-Co-C系等のW-Ti-Co-C系、WC-T

iC-TaC-Co-C系等のW-Ti-Ta-Co-C系、W-Ti-C-N系、W-Co-Ti-C-N系など)など多種多様の超硬合金を挙げることができる。

【0025】これらの中でも、特に好ましい例として、たとえば、切削工具用などに好適なWC系超硬合金(具体的には、たとえば、JIS B 4104において使用分類記号P01、P10、P20、P30、P40、P50等のPシリーズ、M10、M20、M30、M40等のMシリーズ、K01、K10、K20、K30、K40等のKシリーズなどの切削工具用等の超硬合金チップ、V1、V2、V3等のVシリーズなどの線引ダイス用、センタ用、切削工具用等の超硬合金チップなどのWC-Co系等のW-Co-C系超硬合金、WC-TiC-TaC系超硬合金、WC-TiC-TaC-Co系等のW-Ti-Ta-Co-C系超硬合金、あるいはこれらのTaの一部をNbに変えたもの等々)などを挙げることができる。なお、これらには、上記以外の他の元素や添加成分を含有しているものであってもよい。どのような材質および形状の超硬合金を採用するかは、使用目的等に応じて適宜に選択すればよい。

【0026】また、基材の表面を変質させることにより多孔質層を設ける場合の基材の材質の例示として挙げられたサーメットも、基材とは独立の他の材質によって多孔質層を形成する場合の基材の材質として例示することができる。

【0027】(2) 多孔質層

この多孔質層は、基材の表面に露出するように基材の表面部に存在する。この多孔質層は、周期律表(IUPAC)の第IVA族(Ti, Zr, Hf)、第VA族(V, Nb, Ta)および第VIA族(Cr, Mo, W)に属する金属から選択される二種以上の金属の炭化物、窒化物または炭窒化物で形成されている。

【0028】特に好ましい多孔質層は、TiC、TiCN、TiN、TaC、NbCを含有している。

【0029】周期律表の特定の族から選択される金属の炭化物で形成された多孔質層は、多孔であることと相俟って、ダイヤモンド類膜の基材に対する密着性の向上に寄与する。

【0030】この多孔質層は、多孔質層を有する基材の断面をSEM(走査型電子顕微鏡)で観察すると、微細な空隙を有することを容易に観察することができる。

【0031】この発明における多孔質層としては、前記空隙を、空隙率として5~80%の割合で、好ましくは20~80%の割合で、さらに好ましくは30~70%の割合で有しているのが望ましい。空隙率が前記範囲内にある多孔質層は、ダイヤモンド類膜の熱膨張率と基材の熱膨張率とが相違することによる高温時の歪みを有効に吸収するので、ダイヤモンド類膜の基材からの剥離を生じさにくくする。空隙率が前記範囲よりも下回ると、高温時の熱膨張差により負荷される歪みを吸収する

ことが困難になってダイヤモンド類膜が基材から容易に剥離する傾向を低減することができない。また空隙率が前記範囲を越えると、多孔質層自身の強度が小さくなり、そのような多孔質層はダイヤモンド類膜と基材との間に存在する中間層としての機能を発揮することが困難になり、ダイヤモンド類膜の剥離を起こし易くなる。

【0032】この多孔質層における空隙を前述したようにSEMで観察すると、多孔質表面から窪んではいるが基材実質まで貫通していない空隙や、隣接する空隙と連通している空隙などが認められる。この多孔質層の表面をSEMで観察すると、空隙が島状に点在しているように認められる。

【0033】この多孔質層の空隙は、多孔質層の表面にダイヤモンド類膜が形成された後においても維持される。換言すると、多孔質層を有する基材の表面にダイヤモンド類膜を形成してなるダイヤモンド類被覆部材の断面をSEMにより観察すると、多孔質層には依然として空隙が存在していることが認められる。これは、多孔質層における空隙の、多孔質層表面における開口部がダイヤモンド類膜で蓋をされたような状態でもある。このような状態において、ダイヤモンド類膜で多孔質層表面が被覆された後における多孔質層の空隙率は、5〜70%の範囲内にあるのが好ましく、特に30〜60の範囲内にあるのが好ましい。

【0034】ダイヤモンド類膜の形成後における多孔質層の空隙率（形成後空隙率と称することがある。）は、ダイヤモンド類膜の形成前における多孔質層の空隙率（形成前空隙率と称することがある。）よりも減少する傾向にある。このように形成前空隙率よりも形成後空隙率が減少することは、多孔質層上に形成されたダイヤモンド類膜が多孔質層における空隙に入り込んでいることを意味する。かかる意味からすると、形成後空隙率が前記範囲内にあると、ダイヤモンド類膜が多孔質層の空隙に食い込むことによるアンカー効果等により、多孔質層は、ダイヤモンド類膜の基材に対する密着性の向上に寄与しているものと考えられる。

【0035】なお、多孔質層における空隙率は、水銀ボロシメータにより測定、評価することができる。

【0036】この多孔質層は、その比表面積という観点から見ると、BET値が30〜300cm²/gであるのが好ましく、特に50〜250cm²/gであるのが好ましい。多孔質層のBET値が前記値の範囲内にあると、多孔質層自身の機械的強度が維持されて内部応力の緩和およびアンカー効果によりダイヤモンド類膜の密着性の向上を図ることができる。

【0037】多孔質層の厚みは、均一で、かつ薄いほど好ましい。厚いと、脆くなり、ダイヤモンド類膜と基材との密着性が悪くなる。この方法では、通常、0.1〜40μmである。ここで、多孔質層の厚みは、次のようにして決定することができる。すなわち、多孔質層によ

って被覆された基材をダイヤモンドホイールで切断し、その切断断面をSEMにより観察することにより、多孔質層の厚みを決定することができる。

【0038】(3) 多孔質層の形成

基材表面に、周期律表(IUPAC)の第IVA族、第VA族および第VIA族に属する金属から選択される二種以上の金属の炭化物の多孔質層を設ける具体的方法としては次の2つが挙げられる。

(A) 基材の表面を多孔質層に変質させる。

(B) 周期律表(IUPAC)の第IVA族、第VA族および第VIA族から選択される二種以上の金属炭化物などを基材の表面にコーティングして加熱処理する。

以下、各別に説明する。

【0039】(A) 基材の表面を多孔質層に変質させる方法(第1方法)

この第1方法を採用する際の基材として、基材の内部から固溶体成分を基材表面に析出させる必要上、周期律表(IUPAC)の第IVA族、第VA族および第VIA族に属する金属から選択される二種以上の金属を含有する超合金もしくはサーメットを使用するのが良く、その具体的例示は前述した通りである。

【0040】この基材は、基材となり得る材料成分を適宜の割合で配合した後に、焼結等の方法によって形成することができる。

【0041】なお、焼結に先立ち、前記成分とともに、必要に応じて、エチレングリコール、エチレンビニルアクリレート、ポリブチレンメタクリレート、アダマンタン等を主成分とする補助結合剤等を含有していてもよい。前記焼結の方法としては、特に制限がなく、従来から公知の焼結方法に従って行なうことができる。

【0042】前記焼結の方法においては、前記各成分を粉末状、微粉末状、超微粒子状、ウイスカー状、あるいは他の各種の形状のものとして使用することが可能であるが、平均粒径が、通常、0.05〜4.0μm、好ましくは、0.05〜2.0μm程度の微粒子もしくは超微粒子状のものや、アスペクト比が20〜200程度のウイスカー状のもの等を好適に使用することができる。

【0043】焼結温度としては、通常、1,300〜1,600℃、好ましくは1,350〜1,550℃程度の範囲内にするのが適当である。焼結時間は、通常、0.5時間以上、好ましくは、1〜3時間程度の範囲内にするのが適当である。

【0044】ダイヤモンド類被覆部材を製造するのに使用される基材の形状については、特に制限はない。前記基材は、例えば、前記焼結に際して予め所望の形状にしておいてから焼結をすることができるし、あるいは、前記焼結後、必要に応じて所望の形状に加工して、この発明のダイヤモンド類被覆部材の基材として用いることができる。

【0045】この発明に係るダイヤモンド類被覆部材を

製造するに際しては、前記基材をダイヤモンド類膜で被覆する前に、前記基材を加熱処理して、前記基材の表面を多孔質層に改質する。加熱処理は、前記基材の表面を、不活性ガスの雰囲気中において、加圧下で加熱することにより行われる。

【0046】前記不活性ガスとしては、アルゴンガス、ヘリウムガス、ネオンガス、キセノンガス等の希ガスあるいは窒素ガス等を挙げることができる。そのなかでも特にアルゴンガスを好適に使用することができる。また、前記不活性ガス中に酸素ガス等の基材と反応するガスが混入していると、これらが前記基材と反応してしまうので、前記不活性ガスにおいては、酸素ガス等をできるだけ除去しておくのが望ましい。

【0047】前記圧力は、通常、常圧以上であり、好ましくは5〜3,000気圧であり、特に1,000〜3,000気圧である。圧力が常圧よりも低い場合には、前記基材の表面が望ましい状態に改良されない。また、圧力が3,000気圧を越えても、3,000気圧で行なった場合に得られる効果に比べてそれ以上の効果が得られない。前記温度は、通常、1,000〜1,600℃が好ましく、特に好ましくは、1,300〜1,450℃である。温度が前記の範囲外の場合には、前記基材の表面が望ましい形状に改良されない。

【0048】加熱処理をする時間は、温度と圧力との条件によって決まるので一概には言えないが、通常、1分間〜500分間が好ましく、特に好ましいのは15分〜300分である。加熱処理をする時間が1分間未満の場合には前記基材の表面の改質が不十分になる。また、加熱処理をする時間が500分間を越えたり、加熱温度が高すぎると、一般に基材表面の改質が進みすぎるので、前記基材の表面において凹凸が増大し、基材の変形を招く危険性を伴うので、好ましくない。

【0049】なお、加熱処理は、プラズマ加熱、光などの照射、通電、レーザー加熱、電解など、適宜の方法で行なうことができる。

【0050】この加熱処理によって基材の表面に、周期律表(IUPAC)の第IVA族、第VA族および第VIA族に属する金属から選択される二種以上の金属の炭化物、窒化物もしくは炭窒化物からなる多孔質層が形成される。

【0051】上述した多孔質層は、以下のような機構により形成されると推定される。すなわち、上述の加熱処理を行なうと、CやNなどが基材内部に潜り込んだり、または揮発したりし、同時に、TiやTaが基材内部から表面に向かって移動する。したがって、表面にCやNなどの露出がなく、しかも、基材内部にはCやNなどが存在するようになる。本願における好適な基材の場合には、形成された多孔質の空隙率が、基材内部に向かうにつれて漸減し、やがて、基材そのものの成分・組成を持つようになる。すなわち、この発明における

多孔質層は基材との間には明確な界面を形成しない。このような理由で、この多孔質層上にダイヤモンド類膜を形成して工具などとして用いた場合に、過酷な条件下で使用しても、ダイヤモンド類膜が多孔質層もろとも剥離するということが起こらなくなる。

【0052】(B)周期律表(IUPAC)の第IVA族、第VA族および第VIA族から選択される二種以上の金属の炭化物、窒化物または炭窒化物などを基材の表面にコーティングして加熱処理する方法(第2方法)

10 この方法においては、基材の表面に特定の金属炭化物、金属窒化物あるいは金属炭窒化物を付着形成させるので、多孔質層を形成するのに必要な成分によって基材が形成されている必要はない。基材の材質としては前述したとおりである。

【0053】基材となり得る前記素材を用いてこれを焼結する条件、基材の形状等については前記第1方法と同様であるのでその詳細な説明を省略する。

【0054】また、この発明においては、基材表面に蒸着される金属炭化物、金属窒化物もしくは金属炭窒化物における金属としては、周期律表(IUPAC)(IUPAC)第IVA族に属する金属、殊にTi、Zr、Hf、同族VA族に属する金属、殊にV、Nb、Ta、および同族VIA族に属する金属、殊にTi、Ta、Nb、Cr、Mo、Wからなる群から選択される少なくとも一種の金属を挙げることができる。

【0055】これらの金属の炭化物、窒化物もしくは炭窒化物を、上記基材に蒸着する方法としては、一般に用いられるイオンプレーティング法やスパッタ法等を採用することができる。蒸着によって形成される蒸着膜の膜厚は、通常、100〜50,000Å、好ましくは1,000〜20,000Åの範囲から選択される。この膜厚が100Å未満では密着性改善の効果が期待しがたく、また50,000Åを超えると、蒸着膜が形成されるときに蒸着膜自体の内部応力が大きくなり基材から蒸着膜が剥離することがある。また、加熱処理により形成された多孔質層が厚くなるとそれ自体の強度がなくなりダイヤモンド類膜が多孔質層からあるいは多孔質層と共に剥離することがある。

【0056】次いで、蒸着膜を有する基材は、加熱処理される。加熱温度は、通常、1,200〜1,600℃、好ましくは1,300〜1,550℃である。また、加熱処理の雰囲気としては、一般にアルゴン、ヘリウム、窒素ガス等の不活性ガスが好ましい。もっとも、これらの雰囲気ガスは、上記蒸着膜における金属種によって適宜に決定される。例えば、金属種がチタンである場合の雰囲気としては、アルゴンガスまたはヘリウムガス等の希ガスが好ましい。加熱処理時の圧力としては、1〜3,000気圧の範囲から適宜に選択される。

【0057】加熱処理をする時間は、温度条件によって決まるので一概には言えないが、通常、1分間〜500

分間が好ましく、特に好ましいのは15分～300分である。加熱処理をする時間が1分間未満の場合には前記基材の表面の改質が不十分になる。また、加熱処理をする時間が500分間を越えた場合には、表面の改質が進みすぎるので、前記基材の表面において凹凸が増大し、基材の変形を招く危険性を伴うので、好ましくない。

【0058】加熱処理は、プラズマ加熱、光などの照射、通電、レーザー加熱、電解など、適宜の方法で行なうことができる。この加熱処理によって基材の表面に、周期律表(IUPAC)の第IVA族、第VA族および第VIA族に属する金属から選択される二種以上の金属の炭化物、窒化物もしくは炭窒化物からなる多孔質層が形成される。

【0059】多孔質層については、前記第1方法において説明したのと同様である。

【0060】(4) ダイヤモンド類合成工程

本願発明においては、前記のようにして加熱処理された基材における多孔質層の表面上に、ダイヤモンド類の薄膜を被覆することもできるし、更に、多孔質層中での例えばチタンやタンタルの含有量が少ないときには、前処理として、基材に特定条件のプラズマ処理を施した後、多孔質の表面上にダイヤモンド類の薄膜を被覆するのが好ましい。このプラズマ処理としては、炭酸ガスと水素ガスとの混合ガス雰囲気、10～100torr、500～1,100℃でプラズマ処理が施される。

【0061】混合ガスにおいては、通常、炭酸ガス60～90%および水素ガス40～10%の混合割合が好ましい。プラズマ処理時の圧力としては10～100torrの範囲内が好ましい。圧力が前記の範囲より高いと処理の制御性が悪く、また、低いと処理に時間がかかる。基材温度としては500～1,100℃の範囲内、好ましくは700～900℃である。温度が前記の範囲より高いと処理の制御性が悪く、再現性が悪いし、また、低いと処理に時間がかかる。処理時間は、1分～200分、好ましくは60分である。

【0062】炭酸ガスと水素ガスとの混合ガスのプラズマを発生させるには、CVD法を好適に採用することができる。プラズマ処理をするCVD法としては、たとえば、マイクロ波プラズマCVD法、高周波プラズマCVD法、熱フィラメントCVD法、DCアークCVD法等の多種多様な方法が知られている。この前処理においては、これらのいずれのCVD法も適用することができるが、中でも、特に、マイクロ波プラズマCVD法、高周波プラズマCVD法などを挙げることができる。また、後述するダイヤモンドの気相合成に際して採用されるCVD法と同じCVD法を採用すると、装置構成上便利である。

【0063】このように、この発明におけるダイヤモンド類被覆部材を製造するに当たっては、上述のプラズマ処理をすることにより、基材表面が活性化し、基材とダ

イヤモンド類膜との結合力が增大するのである。この発明においては、前記前処理をするにせよ、あるいは前処理をしないにせよ、上記のようにして形成した多孔質層の表面に、ダイヤモンド類の薄膜を被覆することによって、ダイヤモンド類被覆部材が形成される。ここでいうダイヤモンド類とは、ダイヤモンドの他に、ダイヤモンド状炭素を一部において含有するダイヤモンドおよびダイヤモンド状炭素を含む。

【0064】ダイヤモンド類の薄膜の形成方法としては、従来から各種の方法が知られており、特に限定はないが、この発明の方法においては、以下に示すように、炭素源ガスを使用する気相合成法を好適に採用することができる。

【0065】上記炭素源ガスとしては、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン等のパラフィン系炭化水素；エチレン、プロピレン、ブチレン等のオレフィン系炭化水素；アセチレン、アリレン等のアセチレン系炭化水素；ブタジエン、アレン等のジオレフィン系炭化水素；シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素；シクロブタジエン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン等の芳香族炭化水素；アセトン、ジエチルケトン、ベンゾフェノン等のケトン類；メタノール、エタノール等のアルコール類；このほかの含酸素炭化水素；トリメチルアミン、トリエチルアミン等のアミン類；このほかの含窒素炭化水素；炭酸ガス、一酸化炭素、過酸化炭素等を挙げることができる。また前記各種の化合物を混合して使用することもできる。これらの中でも、好ましいのはメタン、エタン、プロパン等のパラフィン系炭化水素、エタノール、メタノール等のアルコール類、アセトン、ベンゾフェノン等のケトン類、トリメチルアミン、トリエチルアミン等のアミン類、炭酸ガス、一酸化炭素であり、特に一酸化炭素が好ましい。なお、これらは一種単独で用いても良く、二種以上を混合ガス等として併用してもよい。また、これらは水素等の活性ガスやヘリウム、アルゴン、ネオン、キセノン、窒素等の不活性ガスと混合して用いても良い。

【0066】前記ダイヤモンド類の薄膜の形成には、公知の方法、例えば、CVD法、PVD法、PCVD法、あるいはこれらを組み合わせた方法等、各種のダイヤモンド類薄膜気相合成法を使用することができ、これらの中でも、通常、EACVD法を含めた各種の熱フィラメント法、熱プラズマ法を含めた各種の直流プラズマCVD法、熱プラズマ法を含めたマイクロ波プラズマCVD法等を好適に使用することができる。

【0067】ダイヤモンド類の薄膜の形成条件としては、特に制限はなく、前記の気相合成法に通常用いられる反応条件を適用することができる。例えば、反応圧力としては、通常、 10^{-6} ～ 10^3 Torrが好ましく、特に1～800Torrの範囲内であるのが好ましい。

反応圧力が 10^{-6} Torrよりも低い場合には、ダイヤモンド類の薄膜の形成速度が遅くなることがある。また、 10^3 Torrより高い場合には、 10^3 Torrの時に得られる効果に比べて、それ以上の効果がない。

【0068】前記基材の表面温度としては、前記原料ガスの活性化手段等により異なるので一概に規定することはできないが、通常、 $300\sim 1,200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは、 $450\sim 1,000^{\circ}\text{C}$ の範囲内にするのがよい。この温度が 300°C よりも低い場合には、結晶性のダイヤモンド類の薄膜の形成が不十分になることがある。また、温度が $1,200^{\circ}\text{C}$ を超える場合においては、形成されたダイヤモンド類の薄膜のエッチングが生じ易くなる。

【0069】反応時間としては、特に限定はなく、ダイヤモンド類の薄膜が所望の厚みとなるように、ダイヤモンド類の薄膜の形成速度に応じて適宜に設定するのが好ましい。前記基材の表面に形成させるダイヤモンド類の薄膜の厚みは、ダイヤモンド類被覆部材の使用目的等により異なるので一律に定めることはできないが、工具の場合、通常は $5\mu\text{m}$ 以上、好ましくは、 $10\sim 50\mu\text{m}$ 以上が適当である。ダイヤモンド類の薄膜が薄すぎる場合には、基材の表面を十分に被覆することができないことがある。このようにして、前記中間層の表面にダイヤモンド薄膜が形成される際に、原料の炭素源ガスと中間層の金属とが反応して、中間層の金属が炭化され、次いでダイヤモンドが生成することになるので、中間層とダイヤモンド薄膜との間の密着性が向上する。

【0070】以上のようにして、この発明の方法により、ダイヤモンド類被覆部材を製造することができる。

【0071】

【実施例】以下、本発明の実施例およびその比較例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例および比較例におけるダイヤモンド類薄膜の基材との密着性の評価は、次のようにして行った。

【0072】ダイヤモンド類薄膜の密着性の評価法（インデンテーション法）

ロックウェル硬さ計を用いて、荷重 $60\text{kg}\cdot\text{f}$ 、保持時間 30 秒間の条件で、試験片（ダイヤモンド類薄膜被覆基材）のダイヤモンド類薄膜面から圧子を基材に押し込み、該圧子によるそのダイヤモンド類薄膜の剥離面積を求め、この測定値の大小によってダイヤモンド類薄膜の基材に対する密着性の良否を評価した。

【0073】多孔質層の確認

加熱処理後の基材をダイヤモンドホイールで切断し、得られる切断断面をSEMにより観察して確認した。

【0074】多孔質層における空隙率の測定

多孔質層は水銀ポロシメータにて計測した。

【0075】多孔質層におけるBET値の測定

島津製作所製のFLOWSORB II 2300を用い

て計測した。

【0076】（実施例1～7）実施例1～5および7については表1に示されるサイズ $12.7\text{mm}\times 12.7\text{mm}$ 角の超合金製の、実施例6については同サイズのサーメット製の基材を、表1に示す各々の加熱条件で加熱処理した。

【0077】実施例1～7につき、加熱処理により多孔質層を形成した基材の表面に下記の条件でダイヤモンド類薄膜を形成させ、各ダイヤモンド類被覆部材を得た。なお、形成したダイヤモンド類薄膜の膜厚は、いずれの場合もほぼ $25\mu\text{m}$ であった。

【0078】ダイヤモンド類薄膜の合成条件

原料ガス： CO （ 15 容量％）と H_2 （ 85 容量％）との混合ガス

合成条件：反応圧力 40Torr 、基板温度 900°C 、合成時間 10 時間

合成法（原料ガス励起法）：マイクロ波プラズマCVD法。

【0079】形成された膜がダイヤモンドであることは、ラマンスペクトルによって確認された。上記で得た、各ダイヤモンド類被覆部材（試験片）に対して、前記のインデンテーション法によって、ダイヤモンド類薄膜と基材との密着性を評価した。その結果を、表1に示す。

【0080】（実施例8～19）表1に示す切削工用具用チップであるサイズ $12.7\text{mm}\times 12.7\text{mm}$ 角の超合金製の基材の表面に、イオンプレーティング法により表1に示す被覆物からなる厚み $1.5\mu\text{m}$ の薄層を被覆した。次いで表1に示す各々の加熱条件でこれを加熱処理した。ここで、それぞれの超合金製基材に用いたK01、K10、K20およびP10は、それぞれ、JIS B 4104に基づく、超合金チップの使用分類記号を示し、これらの超合金は、それぞれ、以下に示す組成を有している。

【0081】超合金製基材の組成

K01：WC-Co系（W：91重量％、Co：5重量％、C：4重量％）

K10：WC-Co系（W：87重量％、Co：7重量％、C：6重量％）の超合金

K20：WC-Co系（W：87重量％、Co：8重量％、C：5重量％）の超合金

P10：WC-TiC-TaC-Co系（W：50重量％、Ti：16重量％、Ta：17重量％、Co：9重量％、C：8重量％）の超合金

サーメット：TiN-Ni（TiN：59重量％、Ni：6重量％、Co：9重量％、Ta：20重量％、Mo：6重量％）

加熱処理により多孔質層を形成した基材の表面に、前記実施例1～7におけるのと同様にしてダイヤモンド類薄膜を形成させ、各ダイヤモンド類被覆部材を得た。な

15

お、形成したダイヤモンド類薄膜の膜厚は、いずれの場合もほぼ25 μ mであった。

【0082】形成された膜がダイヤモンドであることは、ラマンスペクトルによって確認された。上記で得た、各ダイヤモンド類被覆部材(試験片)に対して、前記のインデンテーション法によって、ダイヤモンド類薄膜と基材との密着性を評価した。その結果を、表2に示す。

【0083】(比較例1~5) 比較例1~4については、切削工具用チップであるサイズ12.7mm x 10

16

2.7mm角の超硬合金製の基材の表面に、比較例5については表1に示す組成の超硬合金製の基材の表面に、それぞれ多孔質層を形成することなく、前記実施例と同じ条件にてダイヤモンド類薄膜を形成した。前記実施例と同様にしてダイヤモンド類薄膜の密着性を評価し、比較例5の結果を表1に、比較例1~4の結果を表2に示した。

【0084】

【表1】

	基板	多孔質層生成条件				
		加熱方法	雰囲気	圧力 (気圧)	温度 (℃)	時間 (min)
実施例1	TiC/K10	熱	Ar	2000	1400	30
実施例2	TiC/K10	熱	Ar	2000	1350	60
実施例3	TiC/K10	熱	Ar	2000	1300	120
実施例4	TiCN/K10	熱	Ar	2000	1350	120
実施例5	TaC/K10	熱	Ar	2000	1350	300
実施例6	TiCN/TiN-Ni	熱	N ₂	2000	1300	30
実施例7	TiC/K20	熱	N ₂	1350	1350	120
実施例8	TiC/K01	熱	N ₂	1350	1350	60
実施例9	NbC/K10	熱	Ar	2000	1350	180
実施例10	NbC/K01	熱	Ar	1350	1350	180
実施例11	TiN/K10	熱	Ar	2000	1350	180
実施例12	WC+Co+TiC (5%) (2.5%)	熱	Ar	2000	1350	180
実施例13	WC+Co+TiC (5%) (2.5%)	熱	N ₂	1350	1300	180
実施例14	WC+Co+TiC (5%) (2.5%)	高周波加熱 (4 MHz)	—	1	1350	10
実施例15	WC+Co+TiC (5%) (2.5%)	高周波加熱 (4 MHz)	—	1	1300	5
実施例16	WC+Co+TiC (5%) (2.5%)	直流	—	1	1350	10
実施例17	TiC/P10	熱	Ar	2000	1300	300
実施例18	WC+Co+TaC (5%)	熱	Ar	2000	1350	180
実施例19	WC+Co+NbC (3%)	熱	Ar	2000	1350	180
比較例1	TiC/K10	加熱処理操作なし。				
比較例2	TiCN/K10					
比較例3	TaC/K10					
比較例4	TiC/K20					
比較例5	WC+Co+TiC					

	多孔質層			密着性	剝離面積 (mm ²)
	空隙率 (%)	BET値	厚み (μm)		
実施例1	60	160	7	大	殆どなし
実施例2	50	120	5	大	殆どなし
実施例3	40	100	3	大	殆どなし
実施例4	50	120	5	大	殆どなし
実施例5	60	160	7	大	殆どなし
実施例6	70	220	10	大	殆どなし
実施例7	40	100	5	大	殆どなし
実施例8	50	120	4	大	殆どなし
実施例9	40	100	5	大	殆どなし
実施例10	40	100	4	大	殆どなし
実施例11	60	160	5	大	殆どなし
実施例12	60	160	20	大	殆どなし
実施例13	50	120	10	大	殆どなし
実施例14	40	100	10	大	殆どなし
実施例15	30	85	5	大	殆どなし
実施例16	40	100	10	大	殆どなし
実施例17	70	220	35	大	殆どなし
実施例18	50	120	30	大	殆どなし
実施例19	40	100	18	大	殆どなし
比較例1				小	0.21
比較例2				小	0.20
比較例3				小	0.22
比較例4				小	0.21
比較例5				小	0.18

【0086】

【効果】この発明によると、基材がその表面に特定材質からなる多孔質層を有すると共にその多孔質層にダイヤモンド類膜が形成されているので、高温時における密着* 40

* 性の著しく向上したダイヤモンド類被覆部材を提供することができる。この発明に係るダイヤモンド類被覆部材は、ダイヤモンド類薄膜の密着性に優れているので、切削工具等に好適に応用することができる。